

Rec'd PCT 03 SEP 2004

10/506507

PCT/JP 03/02650

日 本 国 特 許 庁

JAPAN PATENT OFFICE

07.04.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日
Date of Application:

2002年 3月 6日

出 願 番 号
Application Number:

特願2002-060970

[ST.10/C]:

[JP 2002-060970]

REC'D 20 JUN 2003

WIPO PCT

出 願 人
Applicant(s):

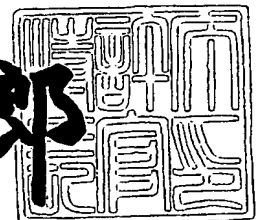
独立行政法人産業技術総合研究所

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 6月 2日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3035750

【書類名】 特許願

【整理番号】 411-01651

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C07C 45/26

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市東 1-1-1 独立行政法人産業技術総合研究所 つくばセンター内

【氏名】 水島 英一郎

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市東 1-1-1 独立行政法人産業技術総合研究所 つくばセンター内

【氏名】 林 輝幸

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市東 1-1-1 独立行政法人 産業技術総合研究所 つくばセンター内

【氏名】 佐藤 一彦

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市東 1-1-1 独立行政法人 産業技術総合研究所 つくばセンター内

【氏名】 田中 正人

【特許出願人】

【識別番号】 301021533

【氏名又は名称】 独立行政法人産業技術総合研究所

【代表者】 理事長 吉川 弘之

【電話番号】 0298-61-3280

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

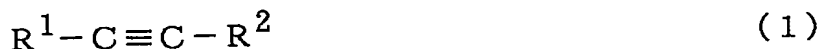
【書類名】 明細書

【発明の名称】 カルボニル化合物の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 1 価金化合物、3 価金化合物及び有機金錯体化合物の中から選ばれる少なくとも 1 種からなる金触媒及び酸の存在下、下記一般式 (1)

【化 1】



(式中、 R^1 及び R^2 は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、ヘテロアリール基、アラルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、アリーロキシ基、シリル基、カルボニル基、カルボキシ基及びエステル基の中から選ばれる 1 価の基を示す)

で表されるアルキン化合物に水を付加反応させることを特徴とする、カルボニル化合物の製造方法。

【請求項 2】 該金触媒が、下記一般式 (2)

【化 2】



(式中、 R^3 、 R^4 及び R^5 は、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルコキシ基又はアリーロキシ基を示し、 R^6 はアルキル基、シクロアルキル基、アリール基又はアラルキル基を示す)

で表される有機金錯体化合物であることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】 該反応をアルコールの存在下で行うことを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の方法。

【請求項 4】 配位性添加剤の存在下で反応させることを特徴とする請求項 1、2 又は 3 に記載の方法。

【請求項 5】 該配位性添加剤が、一酸化炭素であることを特徴とする請求項 4 に記載の方法。

【請求項 6】 該配位性添加剤が、ホスファイト、ホスホナイト又はホスフ

イナイトであることを特徴とする請求項4に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、カルボニル化合物を製造する方法に関するものである。

【0002】

各種溶剤、耐光性・耐薬品性に優れたケトン樹脂、合成樹脂製造におけるラジカル重合開始剤（ケトンパーオキサイド）の原料等、カルボニル化合物は工業的利用価値の高い化合物である。また、医薬、農薬のような各種化合物の製造原料又は合成中間体としても広く利用されており、カルボニル化合物は極めて有用な化合物群である。

【0003】

【従来技術】

従来、カルボニル化合物は、縮合反応、アルコールや炭化水素の酸化等により方法で製造されている。酸の存在下にアルキンを経水する方法も知られているが、エーテル、チオエーテル、アミノ基等の電子供与性置換基によって活性化されたアルキン以外では反応性の面で実用的に好ましい成績が得られない(J. March, *Advanced Organic Chemistry*, 4th ed., pp.762-763)。また、酸触媒水溶液中で硝酸水銀や酢酸水銀などの水銀触媒を併用する方法も知られており、酸触媒のみの場合に比べより広範囲のアルキンに適用できる(P. F. Hudrlik and A. M. Hudrlik, *The Chemistry of the Carbon-Carbon Triple Bond*, Vol. 1, S. Patai, ed., 1978, pp.240-243; G. W. Stacy and R. A. Mikulec, *Organic Syntheses*, 1963, Collect. Vol. 4, p.13)。しかし、この方法は環境汚染性のため使用を回避すべき水銀触媒を必要とするのみならず、その使用量も基質に対し5～10mol%と多量を要し、しかも、収率面で十分に高いとはいえず、アルキンの水和反応によりカルボニル化合物を有効に製造する手段とはいえない。また、酸触媒のみの存在下または酸触媒と水銀触媒を併用する方法いずれの場合にも、反応性が低いことから原料のアルキンに対して多量の酸を必要とする点でも、工業的に有利な方法とは考えられない。

【0004】

環境汚染物質である水銀の使用を回避する方法として、金、ロジウム、ルテニウム、パラジウム、白金などの遷移金属を含む触媒を用いる方法も知られている。しかし、これらの方法は、高価な触媒を使用するうえ、触媒効率、反応収率が十分に高いとはいえず、アルキンの水和反応によりカルボニル化合物を有効に製造する手段とはいえない。例えば3価の金を含む触媒とするアルキンの水和反応は、Y. Fukuda and K. Utimoto, J. Org. Chem., 56, 1991, 3729に開示されているが、触媒効率が非常に低い（触媒回転数50回程度）。J. H. Teles and M. Schulz (BASF AG), WO-A1 9721648, 1997に開示された1価の金を触媒に用いる方法では、反応収率が非常に低い（10%未満）。これら遷移金属を含む触媒を用いる方法の触媒効率及び／又は反応収率を改善すべくロジウムやルテニウム触媒による反応を共触媒としての酸の存在下を実施するところみも検討されているが、反応性が低いうえ、多量の塩酸を必要とするため工業的に有利な方法とは考えられない(B. R. James and G. L. Rempel, J. Am. Chem. Soc., 91, 1969, 863; J. Harpern, B. R. James and A. L. W. Kemp, J. Am. Chem. Soc., 88, 1966, 5142)。即ち、アルキンの水和反応において遷移金属触媒に酸をも加えて実施する方法も、好ましい効果を発揮しないと考えられており、アルキン化合物の水和反応によるカルボニル化合物の製造を高い触媒効率と収率で達成する方法が求められていた。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、アルキン化合物の水和反応を触媒回転数・収率・速度の面で効率的に進行させ、対応するカルボニル化合物を工業的に有利に製造する方法を提供することをその課題とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、前記課題を解決すべくアルキン化合物の水和反応について鋭意検討した結果、遷移金属触媒として金を含む触媒を用いる場合には、酸を併用することにより触媒効率と収率が飛躍的に高まるという予想外の知見に遭遇し、こ

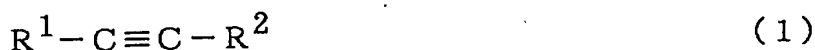
の知見に基づいて本発明をなすに至った。

【0007】

即ち、本発明によれば、以下に示すカルボニル化合物の製造方法が提供される。

(1) 1価金化合物、3価金化合物及び有機金錯体化合物の中から選ばれる少なくとも1種からなる金触媒及び酸の存在下、下記一般式(1)

【化3】



(式中、 R^1 及び R^2 は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、ヘテロアリール基、アラルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、アリーロキシ基、シリル基、カルボニル基、カルボキシ基及びエステル基の中から選ばれる1価の基を示す)

で表されるアルキン化合物に水を付加反応させることを特徴とする、カルボニル化合物の製造方法。

(2) 該金触媒が、下記一般式(2)

【化4】



(式中、 R^3 、 R^4 及び R^5 は、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルコキシ基又はアリーロキシ基を示し、 R^6 はアルキル基、シクロアルキル基、アリール基又はアラルキル基を示す)

で表される有機金錯体化合物であることを特徴とする前記(1)に記載の方法。

(3) 該反応をアルコールの存在下で行うことを特徴とする前記(1)又は(2)に記載の方法。

(4) 配位性添加剤の存在下で反応させることを特徴とする前記(1)、(2)又は(3)に記載の方法。

(5) 該配位性添加剤が、一酸化炭素であることを特徴とする前記(4)に記載の方法。

(6) 該配位性添加剤が、ホスファイト、ホスホナイト又はホスフィナイトであることを特徴とする前記(4)に記載の方法。

【0008】

【発明の実施の形態】

本発明において反応原料とすることができるアルキン化合物は、前記一般式(1)で表され、末端アルキン、内部アルキン、官能基の有無等、アルキンの種類には特に制限はない。

前記式中、 R^1 及び R^2 は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、ヘテロアリール基、アラルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、アリロキシ基、シリル基、カルボニル基、カルボキシル基及びエステル基の中から選ばれる1価の基を示す。

【0009】

前記アルキル基において、その主鎖を構成する炭素数は1～10、好ましくは1～6である。

前記シクロアルキル基は、単環又は多環構造のものであることができ、その分子中に含まれる炭素環を構成する全炭素数は3～20、好ましくは3～13である。

前記アリール基は、単環又は多環構造のものであることができ、その分子中に含まれる全炭素環を構成する全炭素数は6～19、好ましくは6～16である。

前記ヘテロアリール基は、単環又は多環構造のものであることができ、その分子中に含まれる環を構成する全原子数は5～20、好ましくは5～13である。

前記アラルキル基は、単環又は多環構造であることができ、その分子中に含まれる炭素環を構成する全炭素数は7～20、好ましくは7～17である。

前記アルケニル基において、その主鎖を構成する炭素数は2～10、好ましくは2～6である。

【0010】

前記アルコキシ基には、鎖状及び環状のアルキル基が包含される。鎖状構造のアルコキシ基の場合、その鎖状アルキル基の主鎖を構成する炭素数は、1～10、好ましくは1～6である。また環状アルコキシ基の場合、その環状アルキル基

は単環または多環であることができ、炭素環を構成する全炭素数は3～20、好ましくは3～13である。

前記アリーロキシ基において、そのアリール基は単環又は多環であることができ、その炭素環を構成する全炭素数は6～19、好ましくは6～16である。

【0011】

前記 R^1 及び R^2 で表される置換基は、いずれも、反応に悪影響を与えない置換基を有していてもよい。このような置換基には、前記した如き各種の炭化水素基の他、ハロゲン原子や、ホルミル基、シリル基、カルボニル基、エステル基等が包含される。

【0012】

前記 R^1 及び R^2 の例を挙げれば、水素原子、メチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、フェニル基、チエニル基、ベンジル基、プロペニル基、シクロヘキセニル基、メトキシ基、フェノキシ基、トリメチルシリル基、アセチル基、カルボキシル基、メチルエステル基等が挙げられる。

【0013】

本発明の製造方法に好適なアルキン化合物を例示すれば、無置換アセチレン、ブチン、ヘキシシン、オクチン、フェニルアセチレン、ジフェニルアセチレン、エチニルチオフェン、シクロヘキセニルアセチレン、プロパギルアルコール、メチルプロパギルエーテル、トリメチルシリルアセチレン、3-ヘキシシン-2-オン、プロピオール酸、プロピオール酸メチル等が挙げられるがこれらに限定されるものではない。また、ジエチニルベンゼン、1,5-ヘキサジイン等、分子内にアセチレン結合を二つ以上含むアルキン化合物も好適に用いることが出来る。

【0014】

本反応において用いられる水の使用量に特に制限はないが、一般には1つのアセチレン結合に対して少なくとも1当量使用する。好ましい使用量は1～500当量である。

【0015】

本発明においてアルキン化合物に対する水和反応に用いる金触媒としては、1価金化合物、3価金化合物及び有機金錯体化合物の中から選ばれる少なくとも1

種が用いられる。

【0016】

1価及び3価の金化合物には、塩化金（I）、塩化金（III）等の金塩化ハロゲン化物；塩化金（III）酸、塩化金（III）酸ナトリウム等のハロゲン化金酸及びそのアルカリ金属塩の他、クロロカルボニル金（I）やジメチル（アセトナート）金（III）等が包含される。

【0017】

本発明においては、有機金錯体化合物を好ましく使用し得るが、特に、下記一般式（2）で表されるホスフィン金錯体化合物の使用が有利である。

【0018】

【化5】



【0019】

前記式中、 $\text{R}^3 \sim \text{R}^5$ は、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルコキシ基、又はアリーロキシ基を示す。 R^6 はアルキル基、シクロアルキル基、アルキニル基、アリール基、アラルキル基を示す。

前記アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルコキシ基及びアリーロキシ基の具体的内容は、前記一般式（1）に関して示したものと同様である。

前記、アルキニル基において、その主鎖中に含まれる全炭素数は2～10、好ましくは2～6である。

R^3 、 R^4 及び R^5 の具体例としては、メチル基、エチル基、シクロヘキシル基、フェニル基、ベンジル基、メトキシ基、フェノキシ基等が、前記 R^6 の具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、トリフルオロメチル基、シクロヘキシル基、エチニル基、フェニル基、ベンジル基等が挙げられる。

【0020】

前記ホスフィン金化合物の具体例としては、例えば、メチル（トリフェニルホ

スフィン) 金、エチル (トリフェニルホスフィン) 金、プロピル (トリフェニルホスフィン) 金、トリフルオロメチル (トリフェニルホスフィン) 金、ホルミルメチル (トリフェニルホスフィン) 金、アセチルメチル (トリフェニルホスフィン) 金、ペンタフルオロフェニル (トリフェニルホスフィン) 金、フェニルアセチリド (トリフェニルホスフィン) 金、メチル (トリメチルホスフィン) 金、メチル (トリエチルホスフィン) 金、メチル (ジメチルフェニルホスフィン) 金、メチル (ジフェニルメチルホスフィン) 金、メチル (トリメチルホスフィン) 金等が挙げられるがこれらに限定されるものではない。

【0021】

本発明で用いる金触媒の使用量は、アルキン化合物の水和反応を促進させるに十分な量、いわゆる触媒量であればよく、一般的には、1つのアセチレン結合に対して、金属状態の金換算量で、5モル%以下で十分であり、通常0.0001～2モル%の割合で用いられる。

【0022】

本発明においては、金触媒以外に、共触媒としての酸を用いる。共触媒の酸としては、従来公知の各種の無機酸及び有機酸が用いられる。本発明の製造方法に好適な酸を例示すれば、硫酸、硝酸、トリフルオロメタンスルホン酸、メタンスルホン酸、過塩素酸、フルオロホウ酸、フルオロりん酸、12タングスト(VI)りん酸・水和物等が挙げられるがこれらに限定されるものではない。これらの触媒の使用量は、大過剰であっても良いが、一般的にはいわゆる触媒量でよく、アルキン化合物に対して1～50モル%の割合で用いられる。また、ナフィオンのような高分子スルホン酸を用いることも有利な態様である。

【0023】

本発明の反応は空気下において実施することができるが、窒素やアルゴン、メタンなどの不活性ガス雰囲気下で行ってもよい。本発明では、配位性添加剤としての一酸化炭素の添加により、さらに反応を促進することができる。本発明の反応における配位性添加剤の一酸化炭素は、不活性ガスの代わりとして用いることもできるし、混合ガスとして使用してもよい。一酸化炭素の圧力には特に制限はないが通常、0.01ないし100kg/cm²の範囲から選ばれる。

【0024】

本発明の反応をホスファイト、ホスホナイト、ホスフィナイト等の配位性添加剤の存在下に実施するのも好ましい態様である。

【0025】

ホスファイトとしては、下記一般式(3)で表されるものを用いることができる。



前記式中、 $\text{R}^6 \sim \text{R}^8$ は、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基及びアラルキル基のなかから選ばれる。これらの基の具体例としては、前記したものと同様のものを示すことができる。

【0026】

ホスホナイトとしては、下記一般式(4)で表されるものを用いることができる。



前記式中、 $\text{R}^6 \sim \text{R}^8$ は、前記一般式(3)で示したものと同義である。

【0027】

ホスフィナイトとしては、下記一般式(5)で表されるものを用いることができる。

【化 8】



前記式中、 $R^6 \sim R^8$ は、前記一般式(3)に関して示したものと同義である。

【0028】

本発明の製造方法に好適なホスファイトを例示すれば、トリメチルホスファイト、トリエチルホスファイト、トリエチルプロピルホスファイト、トリヘキシルホスファイト、トリオクチルホスファイト、トリシクロヘキシルホスファイト、トリフェニルホスファイト、トリ-オルト-トリルホスファイト、メチルジフェニルホスファイト、トリメチロールプロパンホスファイト等が挙げられるがこれらに限定されるものではない。

【0029】

本発明の製造方法に好適なホスホナイトを例示すれば、ジメチルフェニルホスホナイト、ジイソプロピルフェニルホスホナイト、ジフェニルフェニルホスホナイト、ジイソプロピルシクロヘキシルホスホナイト、ジメチルブチルホスホナイト等が挙げられるがこれらに限定されるものではない。

【0030】

本発明の製造方法に好適なホスフィナイトを例示すれば、メチルジフェニルホスフィナイト、エチルジフェニルホスフィナイト、フェニルジフェニルホスフィナイト、p-メトキシフェニルジフェニルホスフィナイト、メチルジイソプロピルホスフィナイト等が挙げられるがこれらに限定されるものではない。

【0031】

これらのホスファイト、ホスホナイト、ホスフィナイト添加剤の使用量に特に制限はないが、一般には金触媒に対して少なくとも1当量使用するのが有利である。

【0032】

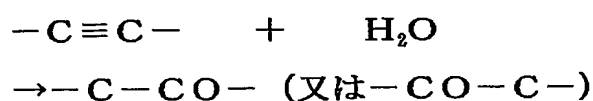
本発明の反応は、アルコール系溶媒、エーテル系溶媒、アセトニトリル、DM

F等、通常の有機溶媒中で実施可能である。しかし、触媒及び反応原料を均一にして高い触媒活性を達成する目的から、メタノールなどのアルコール系の溶媒が特に優れている。反応温度はあまりに低温では反応は有利な速度で進行せず、あまりに高温では触媒が分解するので、一般的には室温ないし200℃の範囲から選ばれ、好ましくは室温ないし150℃の範囲で実施される。

【0033】

本発明によれば、アルキン化合物から、カルボニル化合物を製造することができる。このカルボニル化合物は、原料であるアルキン化合物中に含まれる3重結合に隣接する炭素原子がカルボニル化される。その反応式を示すと以下の通りである。

【化9】



【0034】

【実施例】

本発明を以下の実施例によってさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0035】

実施例1～4

0.005gのメチル(トリフェニルホスフィン)金(0.01mmol)を表1に示した溶媒1mlに溶解した溶液に対し、0.11gの1-オクチン(1mmol)、0.05gの濃硫酸(0.5mmol)を0.5mlの水に溶解させた水溶液を加えた。70℃、1時間攪拌後の2-オクタノンの収率を表1にまとめた。

【0036】

【表 1】

実施例	溶媒	2-オクタノン 収率 (%)
1	メタノール	95
2	2-プロパノール	71
3	アセトニトリル	53
4	ジオキサン	56

【0037】

比較例 1

濃硫酸を使用せずに行う以外は実施例 1 と同様にして反応を行った結果、反応は全く進行しなかった。

【0038】

比較例 2

メチル（トリフェニルホスフィン）金を使用せずに行う以外は実施例 1 と同様にして反応を行った結果、反応は全く進行しなかった。

【0039】

実施例 5

0.001 g のメチル（トリフェニルホスフィン）金（0.002 mmol）、0.22 g の 1-オクチン（2 mmol）を使用した以外は実施例 1 と同様にして反応を行った結果、2-オクタノンが 80 %（触媒回転数 800 回）の収率で得られた。

【0040】

実施例 6

反応温度 40 °C で 9 時間反応を行った以外は実施例 5 と同様にして反応を行った結果、2-オクタノンが 75 %（触媒回転数 750 回）の収率で得られた。

【0041】

実施例 7

0.001 g のメチル（トリフェニルホスフィン）金（0.002 mmol）をメタノール 10 ml に溶解した溶液に対し、2.2 g の 1-オクチン（20 mmol）、0.05 g の濃硫酸（0.5 mmol）を 1 ml の水に溶解させた水溶液を連続して加えた。70 °C、1 時間攪拌後の 2-オクタノンの収率は 35 %

(触媒回転数 3500 回) であった。

【0042】

実施例 8～10

濃硫酸の代わりに 0.5 mmol のトリフルオロメタンスルホン酸 (CF_3COOH) 又は、メタンスルホン酸 (CH_3COOH) 又は、12 タングスト (VI) リン酸・水和物 ($\text{H}_3(\text{PW}_{12}\text{O}_{40}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$) を使用した他は実施例 7 と同様にして反応を行った。2-オクタノンの収率及びその触媒回転数を表 2 にまとめた。

【0043】

【表 2】

実施例	酸の種類	2-オクタノン 収率(%)	媒回転数(回)
8	CF_3COOH	99	9900
9	CH_3COOH	77	7700
10	$\text{H}_3(\text{PW}_{12}\text{O}_{40}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$	80	8000

【0044】

実施例 11

0.001 g のメチル (トリフェニルホスフィン) 金 (0.002 mmol) をメタノール 3 ml に溶解した溶液に対し、0.62 g のナフィオン-SAC13、0.11 g の 1-オクチン (1 mmol)、0.5 ml の水を連続して加えた。70℃、1 時間攪拌後の 2-オクタノンの収率は 92% (触媒回転数 460 回) であった。

【0045】

実施例 12

反応を 1 気圧の一酸化炭素ガス雰囲気下で行った他は実施例 7 と同様にして反応を行った結果、2-オクタノンが 99% (触媒回転数 9900 回) の収率で得られた。

【0046】

実施例 13

0.001 g のメチル (トリフェニルホスフィン) 金 (0.002 mmol)

、0.0013 gのトリフェニルホスファイト(0.004 mmol)をメタノール10 mlに溶解した溶液を使用し、反応を70℃、5時間行った他は実施例7と同様にして反応を行った結果、2-オクタノンが93% (触媒回転数9300回)の収率で得られた。

【0047】

実施例14

0.001 gのメチル(トリフェニルホスフィン)金(0.002 mmol)、0.00 g 26のトリメチルホスファイト(0.02 mmol)をメタノール10 mlに溶解した溶液を使用し、反応を70℃、5時間行った他は実施例7と同様にして反応を行った結果、2-オクタノンが94% (触媒回転数9400回)の収率で得られた。

【0048】

実施例15

0.001 gのメチル(トリフェニルホスフィン)金(0.002 mmol)、0.00 g 25のジフェニルエチルホスフィナイト(0.01 mmol)をメタノール10 mlに溶解した溶液を使用し、反応を70℃、1時間行った他は実施例7と同様にして反応を行った結果、2-オクタノンが64% (触媒回転数6400回)の収率で得られた。

【0049】

以上に例示した水和反応条件を、1-オクチン以外の各種原料に適用して反応を行った。以下、基質別に実施例を記述する。

【0050】

実施例16

0.001 gのメチル(トリフェニルホスフィン)金(0.002 mmol)をメタノール1 mlに溶解した溶液に対し、0.11 gのフェニルアセチレン(1 mmol)、0.05 gの濃硫酸(0.5 mmol)を0.5 mlの水に溶解させた水溶液を加えた。70℃、1時間攪拌後のアセトフェノンの収率は75% (触媒回転数375回)であった。

【0051】

実施例 1 7

濃硫酸の代わりに 0.5 mmol のトリフルオロメタンスルホン酸を使用した他は実施例 1 3 と同様にして反応を行った結果、アセトフェノンが 9 8 % (触媒回転数 4 9 0 回) の収率で得られた。

【0 0 5 2】

実施例 1 8

0.001 g のメチル (トリフェニルホスフィン) 金 (0.002 mmol) をメタノール 10 ml に溶解した溶液に対し、2.1 g のフェニルアセチレン (20 mmol)、0.05 g の濃硫酸 (0.5 mmol) を 1 ml の水に溶解させた水溶液を加えた。70℃、1 時間攪拌後のアセトフェノンの収率は 1 4 % (触媒回転数 1 4 0 0 回) であった。

【0 0 5 3】

実施例 1 9

反応を 1 気圧の一酸化炭素ガス雰囲気で行った他は実施例 1 5 と同様にして反応を行った結果、アセトフェノンが 3 3 % (触媒回転数 3 3 0 0 回) の収率で得られた。

【0 0 5 4】

実施例 2 0

0.001 g のメチル (トリフェニルホスフィン) 金 (0.002 mmol) をメタノール 1 ml に溶解した溶液に対し、0.12 g の 4 - エチニルトルエン (1 mmol)、0.05 g の濃硫酸 (0.5 mmol) を 0.5 ml の水に溶解させた水溶液を加えた。70℃、1 時間攪拌後の 4' - メチルアセトフェノンの収率は 4 5 % (触媒回転数 2 2 5 回) であった。

【0 0 5 5】

実施例 2 1

濃硫酸の代わりに 0.5 mmol のトリフルオロメタンスルホン酸を使用した他は実施例 1 7 と同様にして反応を行った結果、4' - メチルアセトフェノンが 9 6 % (触媒回転数 4 8 0 回) の収率で得られた。

【0 0 5 6】

実施例 22

0.001 g のメチル (トリフェニルホスフィン) 金 (0.002 mmol) をメタノール 1 ml に溶解した溶液に対し、0.13 g の 2'-メトキシフェニルアセチレン (1 mmol)、0.05 g の濃硫酸 (0.5 mmol) を 0.5 ml の水に溶解させた水溶液を加えた。70℃、1 時間攪拌後の 2'-メトキシアセトフェノンの収率は 95% (触媒回転数 475 回) であった。

【0057】

実施例 23

0.001 g のメチル (トリフェニルホスフィン) 金 (0.002 mmol) をメタノール 1 ml に溶解した溶液に対し、0.13 g の 3'-メトキシフェニルアセチレン (1 mmol)、0.05 g の濃硫酸 (0.5 mmol) を 0.5 ml の水に溶解させた水溶液を加えた。70℃、1 時間攪拌後の 3'-メトキシアセトフェノンの収率は 24% (触媒回転数 120 回) であった。

【0058】

実施例 24

0.005 g のメチル (トリフェニルホスフィン) 金 (0.01 mmol) を使用した他は実施例 20 と同様にして反応を行った結果、3'-メトキシアセトフェノンが 77% (触媒回転数 77 回) の収率で得られた。

【0059】

実施例 25

0.001 g のメチル (トリフェニルホスフィン) 金 (0.002 mmol) をメタノール 1 ml に溶解した溶液に対し、0.13 g の 4'-メトキシフェニルアセチレン (1 mmol)、0.05 g の濃硫酸 (0.5 mmol) を 0.5 ml の水に溶解させた水溶液を加えた。70℃、1 時間攪拌後の 4'-メトキシアセトフェノンの収率は 93% (触媒回転数 465 回) であった。

【0060】

実施例 26

0.001 g のメチル (トリフェニルホスフィン) 金 (0.002 mmol) をメタノール 1 ml に溶解した溶液に対し、0.11 g の 5-ヘキシンニトリル

(1 mmol)、0.05 gの濃硫酸(0.5 mmol)を0.5 mlの水に溶解させた水溶液を加えた。70℃、1時間攪拌後の5-オキソヘキサニトリルの収率は83% (触媒回転数465回)であった。

【0061】

実施例 27

0.001 gのメチル(トリフェニルホスフィン)金(0.002 mmol)をメタノール1 mlに溶解した溶液に対し、0.09 gの1-ヘキシン(1 mmol)、0.05 gの濃硫酸(0.5 mmol)を0.5 mlの水に溶解させた水溶液を加えた。60℃、2時間攪拌後の2-ヘキサノンの収率は99% (触媒回転数495回)であった。

【0062】

実施例 28

0.001 gのメチル(トリフェニルホスフィン)金(0.002 mmol)をメタノール3 mlに溶解した溶液に対し、0.09 gの2-ヘキシン(1 mmol)、0.05 gの濃硫酸(0.5 mmol)を0.5 mlの水に溶解させた水溶液を加えた。60℃、5時間攪拌後の2-ヘキサノンの収率は42%、3-ヘキサノンの収率は34% (触媒回転数380回)であった。

【0063】

実施例 29

0.001 gのメチル(トリフェニルホスフィン)金(0.002 mmol)をメタノール3 mlに溶解した溶液に対し、0.12 gの4-オクチン(1 mmol)、0.05 gの濃硫酸(0.5 mmol)を0.5 mlの水に溶解させた水溶液を加えた。70℃、5時間攪拌後の4-オクタノンの収率は92% (触媒回転数460回)であった。

【0064】

実施例 30

0.005 gのメチル(トリフェニルホスフィン)金(0.01 mmol)をメタノール3 mlに溶解した溶液に対し、0.19 gのジフェニルアセチレン(1 mmol)、0.05 gの濃硫酸(0.5 mmol)を0.5 mlの水に溶解

させた水溶液を加えた。70℃、5時間攪拌後の2-フェニルアセトフェノン（デオキシベンゾイン）の収率は53%（触媒回転数53回）であった。

【0065】

実施例31

0.005gのメチル（トリフェニルホスフィン）金（0.01mmol）、0.0065gのトリフェニルホスファイト（0.02mmol）をメタノール3mlに溶解した溶液に対し、反応を70℃、4時間行った他は実施例28と同様にして反応を行った結果、5-クロロ-2-ペンタノンが23%（触媒回転数23回）の収率で得られた。

【0066】

実施例32

0.01gのメチル（トリフェニルホスフィン）金（0.02mmol）をメタノール2mlに溶解した溶液に対し、0.18gの2-メチル-3-ブチン-2-オール（2mmol）、0.05gの濃硫酸（0.5mmol）を0.5mlの水に溶解させた水溶液を加えた。70℃、2時間攪拌後、3-ヒドロキシ-3-メチル-2-ブタノンが収率44%、3-メチル-2-ブテナールが収率20%で得られた（触媒回転数64回）。

【0067】

実施例33

0.01gのメチル（トリフェニルホスフィン）金（0.02mmol）をメタノール2mlに溶解した溶液に対し、0.26gの1-エチニル-1-シクロヘキサノール（2mmol）、0.30gの12タングスト（VI）りん酸・水和物（ $H_3(PW_{12}O_{40}) \cdot nH_2O$ ）（0.1mmol）を0.5mlの水に溶解させた水溶液を加えた。70℃、2時間攪拌後、1-アセチル-1-シクロヘキサノールが収率45%、シクロヘキシリデンアセトアルデヒドが収率17%で得られた（触媒回転数62回）。

【0068】

実施例34

0.0024gのメチル（トリフェニルホスフィン）金（0.005mmol）

) をメタノール 3 ml に溶解した溶液に対し、0.13 g の 1, 4-ジエチニルベンゼン (1 mmol)、0.05 g の濃硫酸 (0.5 mmol) を 0.5 ml の水に溶解させた水溶液を加えた。70℃、2 時間攪拌後、4-エチニルアセトフェノンが収率 65%、1, 4-ジアセチルベンゼンが収率 18% で得られた (触媒回転数 202 回)。

【0069】

実施例 35

0.001 g のメチル (トリフェニルホスフィン) 金 (0.002 mmol) をメタノール 0.6 ml に溶解した溶液に対し、0.023 g の 2-エチニルチオフェン (0.2 mmol)、0.01 g の濃硫酸 (0.1 mmol) を 0.1 ml の水に溶解させた水溶液を加えた。70℃、1 時間攪拌後の 2-アセチルチオフェンの収率は 92% (触媒回転数 92 回) であった。

【0070】

実施例 36

0.004 g のテトラクロロ金 (III) 酸ナトリウム (0.01 mmol) をメタノール 5 ml に溶解した溶液に対し、0.11 g の 1-オクチン (1 mmol)、0.05 g の濃硫酸 (0.5 mmol) を 0.5 ml の水に溶解させた水溶液を加えた。70℃、1 時間攪拌後の 2-オクタノンの収率は 90% (触媒回転数 90 回) であった。

【0071】

【発明の効果】

本発明により、工業的利用価値が高く、医薬・農薬などファインケミカルズとしても極めて有用なカルボニル化合物類を効率よく製造することができる。本発明においては反応が従来法に比べはるかに効率良く進行するので、本発明の方法は、経済性において非常にすぐれた方法である。従って、本発明の工業的意義は多大である。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 アルキン化合物の水和反応を効率的に進行させ、対応するカルボニル化合物を工業的に有利に製造する方法を提供する。

【解決手段】 1価金化合物、3価金化合物及び有機金錯体化合物の中から選ばれる少なくとも1種からなる金触媒及び酸の存在下、下記一般式(1)

【化3】



(式中、 R^1 及び R^2 は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、ヘテロアリール基、アラルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、アリーロキシ基、シリル基、カルボニル基、カルボキシ基及びエステル基の中から選ばれる1価の基を示す)

で表されるアルキン化合物に水を付加反応させることを特徴とする、カルボニル化合物の製造方法。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2002-060970
受付番号	50200313305
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成14年 3月 7日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成14年 3月 6日
-------	-------------

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [301021533]

1. 変更年月日	2001年 4月 2日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都千代田区霞が関1-3-1
氏 名	独立行政法人産業技術総合研究所